

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 830 189**

②1 N° d'enregistrement national :

**01 12525**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/13

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 28.09.01.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.04.03 Bulletin 03/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦2 Inventeur(s) : PASTORE FLORENT, GOURLAOUEN  
LUC et LAGRANGE ALAIN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION DE TEINTURE A EFFET ECLAIRCISSANT POUR FIBRES KERATINIQUES HUMAINES.

⑤7 L'invention concerne une composition cosmétique  
pour teindre avec un effet éclaircissant les fibres kératini-  
ques humaines et plus particulièrement les cheveux com-  
prenant au moins un colorant fluorescent qui teint de  
préférence dans une nuance dont b\* est supérieur ou égal  
à 6 et b\*/a1\* supérieur à 1, 2. L'invention a également pour  
objet les procédés mettant en oeuvre ces compositions.

FR 2 830 189 - A1



**COMPOSITION DE TEINTURE A EFFET ECLAIRCISSANT  
POUR FIBRES KERATINIQUES HUMAINES**

5 L'invention concerne une composition cosmétique pour teindre avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux comprenant au moins un colorant fluorescent qui teint de préférence dans une nuance dont  $b^*$  est supérieur ou égal à 6 et  $b^*/|a^*|$  supérieur à 1,2.

L'invention a également pour objet les procédés mettant en œuvre ces  
10 compositions.

Il existe principalement deux grands types de coloration capillaire.

Le premier est la coloration semi-permanente ou coloration directe qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une  
15 modification plus ou moins marquée résistant à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs et peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes. Les colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une  
20 composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des  
25 composés incolores ou faiblement colorés qui une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Il est souvent nécessaire d'associer aux bases d'oxydation et coupleurs, un ou plusieurs colorants directs afin de neutraliser ou de rabattre les nuances trop en reflets  
30 rouges, orangés ou dorés, ou au contraire d'accentuer ces reflets rouges, orangés ou dorés.

Parmi les colorants directs disponibles, les colorants directs nitrés benzéniques ne sont pas suffisamment puissants, les indoamines, les colorants quinoniques ainsi que les colorants naturels présentent une faible affinité pour les fibres

kératiniques et de ce fait conduisent à des colorations qui ne sont pas assez résistantes vis à vis des différents traitements que peuvent subir les fibres, et en particulier vis à vis des shampooings.

5 En outre, il existe un besoin d'obtenir un effet d'éclaircissement des fibres kératiniques. Cet éclaircissement est obtenu classiquement par un procédé de décoloration des mélanines du cheveu par un système oxydant, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels. Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques et  
10 d'altérer leurs propriétés cosmétiques.

La demanderesse a donc recherché des composés permettant d'apporter des solutions aux problèmes évoqués ci-dessus, c'est à dire présentant une bonne affinité tinctoriale pour les fibres kératiniques, des bonnes propriétés de ténacités  
15 vis à vis des agents extérieurs, et en particulier vis à vis des shampooings, et qui permettent également d'obtenir un éclaircissement sans altération de la fibre.

C'est à la suite de ces recherches que la demanderesse a maintenant découvert de façon inattendue et surprenante que l'utilisation de colorants fluorescents et en  
20 particulier ceux dans la gamme des orangés permettait d'atteindre ces objectifs.

La présente invention a donc pour premier objet une composition cosmétique pour teindre avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un  
25 milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent.

Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention, un colorant qui, comme tout colorant classique, absorbe la lumière visible mais qui, contrairement au colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière de  
30 plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

Un colorant fluorescent est à différencier d'un agent éclaircissant optique, qui lui est incolore, n'est pas un colorant car il n'absorbe pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les UV et transforme l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du

spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition cosmétique pour teindre avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent susceptible de teindre les fibres dans une nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L  $L^*a^*b^*$  présente une variable  $b^*$  supérieure ou égale à 6 et un rapport  $b^*/$ valeur absolue de  $a^*$  supérieur à 1,2.

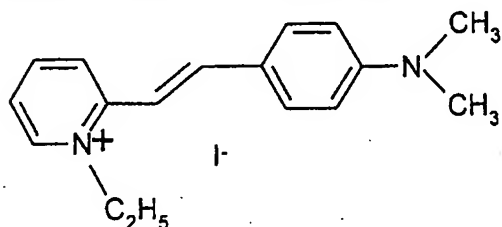
Dans le système C.I.E.L  $L^*a^*b^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  indiquent deux axes de couleurs,  $a^*$  indique l'axe de couleur vert/rouge ( $+a^*$  est rouge,  $-a^*$  est vert) et  $b^*$  l'axe de couleur bleu/jaune ( $+b^*$  est jaune et  $-b^*$  est bleu) ; des valeurs proches de zéro pour  $a^*$  et  $b^*$  correspondent à des nuances grises.

Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention sont des colorants dans la gamme des orangés.

Les colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus et commercialisés.

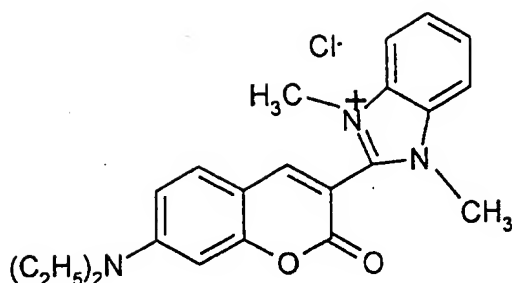
On peut notamment citer parmi eux :

-le Photosensitizing Dye NK-557 commercialisé par la société UBICHEM qui présente la structure suivante :

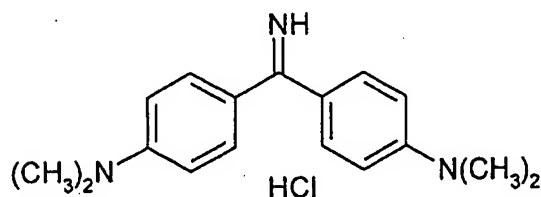


iodure de 2-[2-(4-diméthylamino)phényl éthényl]-1 éthyl-pyridinium ;

- le Jaune Brilliant B6GL commercialisé par la société SANDOZ et de structure suivante :



- 5 -le Basic Yellow 2, ou Auramine O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH ou CARLO ERBA et de structure suivante :



monochlorhydrate de 4,4'-(imidocarbonyl)bis(N,N-diméthylaniline)  
CAS number 2465-27-2

10

Le ou les colorants fluorescents de la présente invention représentent de préférence de 0,01 à 20 %, plus préférentiellement de 0,05 à 10 % et plus particulièrement encore de 0,1 à 5% environ en poids du poids total de la composition.

15

L'éclaircissement des cheveux est évalué par la hauteur de ton qui caractérise le degré ou le niveau d'éclaircissement. La notion de « ton » repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des  
20 nuances naturelles est bien connue des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage « Sciences des traitements capillaires » de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278.

Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 ( blond clair clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

25

Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

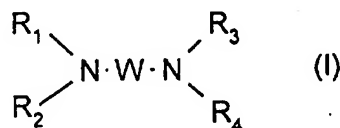
A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques humaines.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La composition cosmétique conforme à l'invention peut, selon une forme de réalisation préférée, et en plus du ou des colorants fluorescents comprendre un ou plusieurs colorants directs additionnels de nature non ionique, cationique ou anionique, qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques

5 rouges ou orangés suivants :

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino benzène,
- le N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,
- 10 - le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène,
- la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine, et
- 15 - le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.
- le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène,
- le 1-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- 20 - le 1-méthoxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,
- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, et
- le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

La composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre, en  
25 addition ou en remplacement de ces colorants benzéniques, un ou plusieurs colorants directs additionnels choisis parmi les colorants benzéniques jaunes, jaune-vert, bleus ou violets, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.

30

Ces colorants directs additionnels peuvent notamment être des colorants basiques parmi lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic

Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99", ou des colorants directs acides parmi lesquels on peut plus particulièrement citer les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36",  
5 "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore des colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

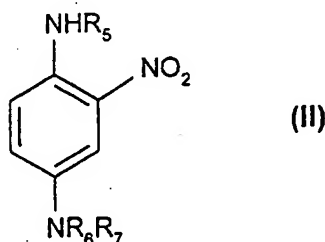
10 Parmi les colorants directs additionnels benzéniques jaunes et jaune-vert, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- le 1-méthylamino-2-nitro-5-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)oxy benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- 15 - le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- le 1,3-di( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- 20 - l'acide 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- 25 - le 1-( $\beta$ -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, et
- 30 - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Parmi les colorants directs additionnels benzéniques bleus ou violets, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :



- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- 5 - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule (II) suivante :



10

dans laquelle :

- $R_6$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle ou  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $\gamma$ -hydroxypropyle ;
- $R_5$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle, - $\beta$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle, ou  $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux  $R_6$ ,  $R_7$  ou  $R_5$  représentant un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle et  $R_6$  et  $R_7$  ne pouvant désigner simultanément un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle lorsque  $R_6$  est un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle, telles que celles décrits dans le brevet français N°- 2 692 572.

20

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 25 Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition cosmétique conforme à l'invention comprend, en plus du ou des colorants fluorescents, au moins une base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer

les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

5 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl  
10 paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl  
15 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la  
20 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine et la 4'aminophényl 1-(3hydroxy)pyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout  
25 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la  
30 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  
5 N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

10 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le  
15 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl  
20 phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés  
25 pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre, en plus des colorants fluorescents et des bases d'oxydation, au moins un coupleur de façon à modifier

ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les colorants fluorescents et la ou les bases d'oxydation.

Les coupleurs utilisables dans la composition cosmétique conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

10

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

20

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

25

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

30

Les sels d'addition avec un agent alcalin utilisables dans le cadre des compositions de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment

choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines et les composés de formule (I).

5 La composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions cosmétiques de teinture des fibres kératiniques humaines, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs  
10 mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents  
15 conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou  
20 substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée.

25 Lorsqu'une ou plusieurs bases d'oxydation sont utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs, ou lorsque le ou les colorants fluorescents sont utilisés dans le cadre d'une coloration directe éclaircissante alors la composition conforme à l'invention peut en outre renfermer au moins un agent  
30 oxydant choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou à quatre électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture et d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment, en l'absence de colorants d'oxydation et d'agents oxydants.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment, en l'absence de colorants d'oxydation mais en présence d'agents oxydants.

Selon une première variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une deuxième variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, sans rinçage final.

Selon une troisième variante de procédé de teinture conforme à l'invention, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre une composition telle que définie précédemment en présence de colorants d'oxydation.

Selon ce procédé de teinture, le procédé de teinture comporte une étape  
5 préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant,  
10 puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour la  
15 teinture et l'éclaircissement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition comprenant au moins un colorant fluorescent, et au moins un autre compartiment renfermant une composition comprenant au moins un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les  
20 cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Le temps nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les fibres est généralement compris entre 3 et 60 minutes et  
25 encore plus précisément 5 et 40 minutes.

La température nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les fibres est généralement comprise entre la température ambiante et 80°C et encore plus précisément 15 et 40 °C.

30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES 1 à 5

On a préparé les 3 compositions de teinture directe selon l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

5

EXEMPLES selon l'invention	1	2	3
Colorant fluorescent NK-557	0,5		-
Colorant fluorescent Jaune Brilliant B6GL		0,5	
Colorant fluorescent Basic Yellow 2			0,5
Hydroxyéthylcellulose	1,6	1,6	1,6
Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60% tamponnée	6 MA*	6 MA*	6 MA*
Alcool benzylique	8	8	8
Polyéthylène glycol	12	12	12
Mélange de p-hydroxybenzoates de méthyle, butyle, éthyle, propyle, isobutyle.....	0,12	0,12	0,12
Eau déminéralisée ..... q.s.p.....	100	100	100

MA\* désigne Matière Active

On a également préparé 2 compositions pour comparaison, hors invention, ayant la même composition que les 3 compositions selon l'invention précédentes à la différence près du colorant qui est un colorant également orangé mais non fluorescent :

10

Exemples comparatifs <u>hors</u> invention	4	5
Colorant non fluorescent ♦	0,5	
Colorant non fluorescent ♦♦		0,5
Hydroxyéthylcellulose	1,6	1,6
Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60% tamponnée	6 MA*	6 MA*

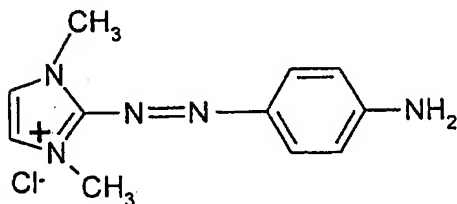


Alcool benzylique	8	8
Polyéthylène glycol	12	12
Mélange de p-hydroxybenzoates de méthyle, butyle, éthyle, propyle, isobutyle.....	0,12	0,12
Eau déminéralisée ..... q.s.p.....	100	100

MA\* désigne Matière Active

♦ 2-nitro-4-hydroxy-1-amino-benzène

5 ♦♦



Chaque composition 1 à 5 a été appliquée, à raison de 10 g chacune, sur 1 g de mèches de cheveux naturels châains et on a laissé pauser 20 minutes.

10 Les mèches ont ensuite été rincées à l'eau puis séchées.

Après 24 heures, les mèches ont été lues au Colorimètre Minolta CM 2002 dans le système L\*a\*b\* et leurs hauteurs de ton ont été évaluées.

Les résultats ont été réunis dans le tableau ci-après :

	HT*	L*	a*	b*	b* / a*
Témoin non coloré	4	24,24	3,82	4,51	1,18
Composition 1	5	26,77	5,61	8,41	1,50
Composition 2	4,5	25,85	-1,07	8,92	8,34
Composition 3	5	24,76	1,61	6	3,73
Composition 4	4	23,99	6,43	5,71	0,89
Composition 5	4	23,25	6,84	4,44	0,65

15 HT\* désigne Hauteur de Ton

D'après ces résultats, Il résulte clairement que seules les 3 compositions 1 à 3 selon l'invention colorent en éclaircissant les cheveux.

## REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique pour teindre avec un effet éclaircissant les fibres  
5 kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant  
10 fluorescent teint les fibres dans une nuance qui, chiffrée dans le système CIEL  $L^*a^*b^*$  présente une variable  $b^*$  supérieure ou égale à 6 et un rapport  $b^*/|a^*|$  supérieur à 1,2.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisée par le fait que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,01 à 20% par rapport au poids total de la composition.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les  
20 colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,05 à 10% par rapport au poids total de la composition.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les  
25 colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale allant de 0,1 à 5% par rapport au poids total de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH allant de 3 à 12, et de préférence de 5 à 11.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture directe des fibres et comprend en outre au moins un colorant direct additionnel.
- 5 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs additionnels sont de nature non ionique, cationique ou anionique.
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition.
- 20 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition.
- 25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation et qu'elle comprend en outre au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec
- 30 un acide ou avec un agent alcalin.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition.

5

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

10

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un agent oxydant.

25

21. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons.

30

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

23. Procédé de teinture et d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications

1 à 13 pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement optique désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

- 5 24. Procédé de teinture et d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pendant un temps suffisant pour développer la coloration ou l'éclaircissement optique désirés, sans rinçage final.

10

25. Procédé de teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, consistant à mettre en œuvre une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 en l'absence de bases d'oxydation et de coupleurs.

15

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent tel que défini à la revendication 1 ou 2, d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

25

27. Procédé de teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il met en œuvre une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 14 à 22.

30

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant fluorescent tel que défini à la revendication 1 ou 2, et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu approprié

pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

5

29. Dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition comprenant au moins un colorant fluorescent tel que défini à la revendication 1 ou 2, et au moins un autre

10

compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.



2830189

N° d'enregistrement  
national

# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 609374  
FR 0112525

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	DE 100 29 441 A (HENKEL KGAA) 3 janvier 2002 (2002-01-03) * le document en entier *	1	A61K7/13
X	DE 199 26 377 A (HENKEL KGAA) 14 décembre 2000 (2000-12-14) * le document en entier *	1-29	
X	EP 0 370 470 A (ESTEE LAUDER INC.) 30 mai 1990 (1990-05-30) * revendications 1,9-12; exemple 3 *	1	
X	EP 0 445 342 A (ESTEE LAUDER INC.) 11 septembre 1991 (1991-09-11) * revendications 1,15 *	1	
X	US 5 188 639 A (T. SCHULTZ ET AL.) 23 février 1993 (1993-02-23) * le document en entier *	1	
X	US 5 356 438 A (C. KIM ET AL.) 18 octobre 1994 (1994-10-18) * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	WO 01 62759 A (WELLA AG) 30 août 2001 (2001-08-30) * revendication 1; exemple 5; tableau 1 *	1	A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juillet 2002		Glikman, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0112525 FA 609374**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-07-2002**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10029441	A	03-01-2002	DE	10029441 A1	03-01-2002
			AU	6753501 A	02-01-2002
			WO	0197765 A1	27-12-2001
DE 19926377	A	14-12-2000	DE	19926377 A1	14-12-2000
			AU	5810600 A	02-01-2001
			WO	0076466 A1	21-12-2000
EP 370470	A	30-05-1990	CA	2003346 A1	23-05-1990
			DE	68910477 D1	09-12-1993
			DE	68910477 T2	07-04-1994
			EP	0370470 A2	30-05-1990
			JP	2200612 A	08-08-1990
			US	5143723 A	01-09-1992
			US	5324506 A	28-06-1994
EP 445342	A	11-09-1991	US	5143723 A	01-09-1992
			CA	2013429 A1	05-09-1991
			DE	69006347 D1	10-03-1994
			DE	69006347 T2	11-05-1994
			EP	0445342 A1	11-09-1991
			HK	1001553 A1	26-06-1998
			JP	3258712 A	19-11-1991
			US	5324506 A	28-06-1994
US 5188639	A	23-02-1993	US	5094662 A	10-03-1992
US 5356438	A	18-10-1994	CN	1085422 A	20-04-1994
			FR	2696930 A1	22-04-1994
			JP	2056989 C	23-05-1996
			JP	6128128 A	10-05-1994
			JP	7080746 B	30-08-1995
			KR	9609640 B1	23-07-1996
WO 0162759	A	30-08-2001	AU	7207801 A	03-09-2001
			WO	0162759 A1	30-08-2001
			EP	1185531 A1	13-03-2002

EPO FORM P0465